

**Removal of physiologically unacceptable solvents from polymers containing carboxyl or anhydride groups**

Patent Number: ☐ US4532320  
Publication date: 1985-07-30  
Inventor(s): DENZINGER WALTER (DE); HARTMANN HEINRICH (DE); FAULHABER GERHARD (DE); RAUBEN HEIMER HANS-JUERGEN (DE)  
Applicant(s): BASF AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE3302495  
Application Number: US19840572240 19840120  
Priority Number (s): DE19833302495 19830126  
IPC Classification:  
EC Classification: C08F6/00  
Equivalents: ☐ EP0117411, B1

---

**Abstract**

Physiologically unacceptable solvents are removed from polymers containing carboxyl or anhydride groups by a process in which the polymer is treated with aliphatic hydrocarbons at a temperature which is no lower than the lower limit of the softening range of the polymer.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3302495 A 1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**C 08 F 6/00**  
C 08 F 20/06  
C 08 F 22/06

② Aktenzeichen: P 33 02 495.2  
② Anmeldetag: 26. 1. 83  
④ Offenlegungstag: 26. 7. 84

DE 3302495 A 1

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:  
Denzinger, Walter, 6720 Speyer, DE; Hartmann,  
Heinrich, Dr., 6703 Limburgerhof, DE; Faulhaber,  
Gerhard, Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE;  
Raubenheimer, Hans-Juergen, 6834 Ketsch, DE

DE 3302495 A 1  
Offenlegungsschrift

⑤4 Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten

Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten durch Behandeln der Polymerisate mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen, die mindestens der unteren Grenze des Erweichungsbeereiches des Polymerisates entsprechen.

DE 3302495 A 1

200183

3302495

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36351

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenk-  
lichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- oder Säurean-  
5 hydridgruppen enthaltenden Polymerisaten durch Behan-  
deln der Polymerisate mit aliphatischen Kohlenwasser-  
stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate  
mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei einer  
Temperatur behandelt werden, die mindestens so hoch  
10 liegt, wie die untere Grenze des Erweichungsbereiches  
des Polymerisates.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisate bei einer Temperatur behandelt  
15 werden, die der Glasübergangstemperatur der Polymeri-  
sate entspricht oder die darüber liegt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Erweichungsbereich und die Glastem-  
20 peratur der Polymerisate erniedrigt werden, indem  
man den Kohlenwasserstoffen 1 bis 10 Gew.-% eines  
Lösungsmittels für die Polymerisate zusetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß aliphatische Kohlenwasserstoffe oder  
Gemische von aliphatischen Kohlenwasserstoffen einge-  
setzt werden, deren Siedepunkte unter Normalbedin-  
gungen innerhalb des Bereiches der Glasübergangstem-  
peratur der Polymerisate liegen.

35

635/82 *Wg/Br* 24.01.83  
L *Wg*

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das aus den Polymerisaten extrahierte physiolo-  
gische bedenkliche Lösungsmittel aus der Polymersus-  
pension abdestilliert wird.
- 5 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß als Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen  
enthaltende Polymerisate geringfügig vernetzte Poly-  
acrylsäuren und Copolymerisate aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Ole-  
10 finen und Maleinsäureanhydrid oder aus C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Al-  
kylvinylethern und Maleinsäureanhydrid eingesetzt  
werden.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

350183

3302495

BASF Aktiengesellschaft

-3-

Q.Z. 0050/36351

Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten

5 Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthaltende Polymeri-  
sate besitzen für die verschiedensten Einsatzgebiete große  
Bedeutung. So werden beispielsweise geringfügig vernetzte  
Poly(meth)acrylsäuren, Copolymerisate aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Ole-  
finen und Maleinsäureanhydrid, Copolymerisate aus C<sub>1</sub>- bis  
10 C<sub>4</sub>-Alkylvinylethern und Maleinsäureanhydrid als Ver-  
dickungsmittel auf dem Textildruck-, Kosmetik- und Pharma-  
sektor eingesetzt. Copolymerisate des Maleinsäureanhydrids  
mit Methylvinylether besitzen in Form der Monoester mit  
einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen als Haarspraybindemittel  
15 steigende Bedeutung. Optimal wirksam für diesen Verwen-  
dungszweck sind mittel- bis hochmolekulare Polymerisate,  
die meist durch Fällungspolymerisation in Lösungsmitteln,  
in denen die Monomeren löslich und das gebildete Polymere  
unlöslich ist, hergestellt werden. Besonders geeignete  
20 Lösungsmittel für die Fällungspolymerisation sind solche,  
die bei der Polymerisation eine niedrige Übertragungskon-  
stante besitzen, wie Benzol und Toluol sowie Chlorkohlen-  
wasserstoffe, z.B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan und  
Trichlorethan. Üblicherweise verwendet man Benzol, Dichlor-  
25 ethan und Trichlorethan. Da diese Lösungsmittel physiolo-  
gisch bedenklich sind, müssen sie, bevor man die Polymeri-  
sate verwendet, insbesondere bei Anwendungen auf dem  
Kosmetiksektor, weitgehend aus den Polymerisaten entfernt  
werden. Die Polymerisatsuspensionen werden dazu üblicher-  
30 weise im Trockner, wie Sprühtrockner, Wirbelschichttrock-  
ner, Schaufeltrockner und ähnlichen Vorrichtungen getrock-  
net. Auch nach intensiver Trocknung bei höheren Temperatu-  
ren sowie vermindertem Druck und längeren Trocknungszeiten

35

- 5 beträgt der Restgehalt an physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln im Polymerisat üblicherweise 1 bis 3 Gew.-%. Beispielsweise hatte eine in Benzol polymerisierte geringfügig vernetzte Polyacrylsäure nach 24 stündigem Erhitzen auf 80°C unter einem Druck von 0,01 mbar noch einen Restgehalt an Benzol von 1,4 Gew.-%. Produkte mit derart hohen Benzolgehalten sind in der Praxis nicht verwendbar.
- 10 Suspendiert man beispielsweise die Polymeren in einem nicht toxischen Lösungsmittel, wie aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, in denen die Polymerisate unlöslich sind, aber das physiologisch bedenkliche Lösungsmittel löslich ist, rührt die Suspension
- 15 24 Stunden und verdampft dann den Kohlenwasserstoff, so stellt man fest, daß das physiologisch bedenkliche Lösungsmittel im Polymerisat nicht ausgetauscht wurde. Der Gehalt an physiologisch bedenklichem Lösungsmittel bleibt vielmehr konstant.
- 20 Aufgabe der Erfindung ist es, den Gehalt an physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln in Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten zu erniedrigen.
- 25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zum Entfernen von physiologisch bedenklichen Lösungsmitteln aus Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten durch Behandeln der Polymerisate mit
- 30 aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wenn die Polymerisate mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur behandelt werden, die mindestens so hoch liegt, wie die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates. Die Polymerisate werden vorzugsweise bei einer Temperatur
- 35 behandelt, die der Glasübergangstemperatur der Polymerisate entspricht oder die darüber liegt.

330183

3302495

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

Q.Z. 0050/36351

- 5 -

Geeignete Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate sind beispielsweise die Homo- und Copolymerisate ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Itakonsäure. Diese Monomeren sind im Falle von Copolymerisaten zu 70 bis 99,9 Gew.-% am Aufbau der Copolymerisate beteiligt. Für den Einsatz als Verdickungsmittel kommen vorzugsweise vernetzte Polymerisate von Carbonsäuren oder Maleinsäureanhydrid in Betracht. Diese Polymerisate werden erhalten, indem man eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure in Gegenwart eines 2- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren copolymerisiert. Je nach Vernetzungsgrad der Polymerisate setzt man 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomeren als Vernetzungsmittel ein. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Divinylbenzol, Divinylketon, 1,4-Butadien, Ethylenglykoldiacrylat, Methylenbisacrylamid, Diälylphthalat, Divinylether, Divinyldioxan, Polyalkenylpolyether, wie Polyallyl- und Polyvinylether von Oligosacchariden wie Pentaallylsucchrose, Pentaerythrittriallyl-ether, Diallylacrylamid, Polyallyl- und Polyvinylsilane, Triallylcyanurat, Allylester der Phosphonsäure und phosphorigen Säure sowie Allylphosphoramidoverbindungen wie Phosphorsäuremonoethylester-N,N-(diallyl)diamid sowie Mischungen dieser Monomeren. Da die vernetzten Polyacrylsäuren bei der Verwendung als Verdickungsmittel stark hydrolysierenden Bedingungen ausgesetzt sind, bevorzugt man für die Herstellung hydrolysestabiler Polymerisate solche Vernetzer, die unter stark sauren oder stark basischen Bedingungen nicht zur Spaltung neigen. Hierzu gehören beispielsweise Divinylbenzol, Divinyldioxan, Tetravinylsilan, Tetraallylsilan und Pentaerythrittriallyl-ether.

35

- Die Carboxylgruppen enthaltenden, vernetzten Polymerisate können gegebenenfalls mit bis zu 20 Gew.-% einer anderen ethylenisch ungesättigten Verbindung modifiziert werden; z.B. eignen sich dafür Amide und Ester von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Mono- und Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkylether sowie Acrylamidomethylpropansulfosäure.
- Diese Gruppe von Comonomeren wird höchstens in einer Menge einpolymerisiert, so daß noch Polymerisate entstehen, die noch in alkalischen wäßrigen Systemen löslich bzw. quellbar sind.
- Als Säureanhydridgruppen enthaltende Polymerisate kommen Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefinen und Styrol oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylethern in Betracht. Der Maleinsäureanhydridgehalt dieser Copolymerisate beträgt 50 Mol-%.

Die Carboxylgruppen- und Säureanhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate werden durch Fällungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel, in dem die Monomeren löslich und das Copolymere unlöslich ist, hergestellt. Das Lösungsmittel muß gegenüber dem Monomeren und den Copolymerisaten inert sein. Vorzugsweise verwendet man Lösungsmittel, deren Übertragungskonstante bei der Polymerisation niedrig ist, wie Benzol, Toluol und Chlorkohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan und Trichlorethan. Diese Lösungsmittel sind jedoch physiologisch bedenklich und müssen weitestgehend aus den Polymerisaten entfernt werden.

Um ein Verklumpen der ausgefallenen Polymerisatteilchen bei der Polymerisation zu verhindern und um zu hochkonzentrierten Polymerisatsuspensionen zu gelangen, ist es oftmals von Vorteil, Schutzkolloide mitzuverwenden. Als Schutzkolloide sind Polymerisate geeignet, die möglichst hydrophil sind und die sich in dem bei der Fällungspolymerisation eingesetzten Lösungsmittel einwandfrei lösen. Geeignet sind beispielsweise Polyalkylether, wie Polyvinylmethylether, Homo- und Copolymerisate des Vinylpyrrolidons mit beispielsweise Vinylestern, wie Vinylacetat und/oder Vinylpropionat oder Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureestern, wobei wasserfreie Homopolymerisate des Vinylpyrrolidons bevorzugt sind. Man setzt das Schutzkolloid in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,3 bis 3 % ein. Die Monomerenkonzentration beträgt beim Arbeiten in Abwesenheit eines Schutzkolloids 5 bis 20 und bei Verwendung eines Schutzkolloids 20 bis 40 Gew.-%.

Um Polymerisate mit möglichst hohem Molekulargewicht herzustellen, wählt man bei der Polymerisation Temperaturen, die in der Regel nicht oberhalb von 80°C liegen, vorzugsweise in dem Bereich von 40 bis 75°C. Die Polymerisation wird in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren, wie Peroxiden, Hydroperoxiden, Azoverbindungen, Redoxkatalysatoren oder Mischungen von Polymerisationsinitiatoren durchgeführt.

Wie bereits oben ausgeführt, ist es schwierig, physiologisch bedenkliche Kohlenwasserstoffe, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan weitgehend aus den bei der Fällungspolymerisation erhaltenen Polymerisaten zu entfernen. Die Fällungspolymerisate werden daher zunächst isoliert, indem man das jeweils bei der Fällungs-

polymerisation verwendete physiologisch bedenkliche Lösungsmittel weitgehend entfernt, z.B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Destillieren und Trocknen. Das zurückbleibende pulverförmige Polymerisat wird dann erfindungsgemäß mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff bei einer Temperatur behandelt, die mindestens so hoch liegt, wie die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates. Als aliphatische Kohlenwasserstoffe kommen die physiologisch unbedenklichen  $C_5$ - bis  $C_{18}$ -, vorzugsweise  $C_7$ - bis  $C_{12}$ - aliphatischen Kohlenwasserstoffe in Betracht, wie Pentan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Dodecan, Paraffinöl, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dimethylcyclohexan, Cyclooctan, sowie Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe, z.B. Mischungen aus n-Octan und Methylcyclohexan.

Die Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisate werden mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur behandelt, die mindestens so hoch liegt, wie die untere Grenze des Erweichungsbereiches der Polymerisate oder vorzugsweise der Glasübergangstemperatur der Polymerisate entspricht. Die untere Grenze des Erweichungsbereiches der Polymerisate kann leicht bestimmt werden, z.B. auf der Koflerbank, wenn die Pulverteilchen beginnen zu verbacken.

Die Glasübergangstemperatur (Definition der Glasübergangstemperatur vgl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Bd. IV, 146-153 (1979)) kann ebenso wie der Beginn des Erweichungsbereiches des Polymerisates leicht bestimmt werden. Beispielsweise beträgt die Glasübergangstemperatur einer geringfügig vernetzten Polyacrylsäure  $129^{\circ}\text{C}$ , wobei die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates  $125^{\circ}\text{C}$  beträgt und das Polymerisat bei  $134^{\circ}\text{C}$  vollständig geschmolzen ist. Ein molares Copolymerisat aus

- Maleinsäureanhydrid und Ethylen vom K-Wert 120 hatte eine Glasübergangstemperatur von 139°C, wobei der Beginn des Erweichungsbereiches 135°C beträgt und die Masse bei 143°C vollständig geschmolzen war. Ein schwach vernetztes molares Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten hatte eine Glasübergangstemperatur von 165°C, die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates betrug 161°C, das Polymerisat war bei 169°C vollständig geschmolzen. Ein molares Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether vom K-Wert 50 hatte eine Glasübergangstemperatur von 159°C, die untere Grenze des Erweichungsbereiches lag hier bei 154°C. Das Polymerisat war bei 163°C vollständig geschmolzen.
- Die untere Grenze des Erweichungsbereiches der Polymerisate als auch die Glasübergangstemperatur der Polymerisate können durch Zusatz von Lösungsmitteln für die Polymerisate stark gesenkt werden. Solche Lösungsmittel sollten selbstverständlich physiologisch unbedenklich sein, um für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet werden können. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisate sind beispielsweise Ketone, wie Aceton, Methylethylketon und Diethylketon, Ester, wie Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat sowie Tetrahydrofuran und Dimethylformamid. Die genannten Lösungsmittel können sowohl für Carbonsäure- als auch für Carbonsäureanhydridgruppen enthaltende Polymerisate verwendet werden, während Lösungsmittel, die mit Carbonsäureanhydridgruppen reagieren, wie Alkohole, nur für die Senkung der Glasübergangstemperatur und des beginnenden Erweichungsbereiches von carboxylgruppenhaltigen Polymerisaten Anwendung finden, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Butanol. Bezogen auf aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet man 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 % eines Lösungsmittels für die Polymerisate. Durch den Zusatz der Lösungsmittel zu den

35.01.63

3302495

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/36351

- 10 -

- aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird die Temperatur, bei der die Polymerisate behandelt werden, stark erniedrigt, so daß eine thermische Schädigung der Polymerisate weitgehend vermieden wird. Beispielsweise kann bei Verwendung
- 5 eines Lösungsmittelgemisches aus 95 Teilen n-Octan und 5 Teilen Aceton in 20%iger Suspension die Glasübergangstemperatur einer geringfügig vernetzten Polyacrylsäure von 129°C auf 85°C gesenkt werden.
- 10 Um das physiologisch bedenkliche Lösungsmittel aus dem Polymerisat zu entfernen, wird das Polymerisat üblicherweise in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff in Konzentrationen von 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% suspendiert und in Form der Suspension bis mindestens auf
- 15 eine Temperatur erhitzt, die so hoch liegt, wie die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates oder vorzugsweise auf die Glasübergangstemperatur des Polymerisates. Sofern das in dem aliphatischen Kohlenwasserstoff suspendierte Polymerisat nicht auf eine Temperatur erhitzt
- 20 wird, bei der das Polymerisat vollständig geschmolzen ist, erhält man nach der erfindungsgemäßen Behandlung wieder ein pulverförmiges Polymerisat. Erhitzt man dagegen das Polymerisat auf Temperaturen die oberhalb der Schmelztemperatur des Polymerisates liegen, bei der also das gesamte
- 25 Polymerisat geschmolzen ist, so tritt eine Verklumpung der Polymerisatteilchen und sogar ein Zusammenfließen der Polymerisatteilchen ein. Das Polymerisat muß dann im Anschluß an die erfindungsgemäße Behandlung zerkleinert werden. Die Behandlungstemperaturen betragen 60 bis 200°C.
- 30 Das bei der Fällungspolymerisation erhaltene Polymerisat, das noch physiologisch bedenkliche Lösungsmittel enthält, kann nach dem Trocknen auch in einer Extraktionssäule

35

behandelt werden, indem man den Kohlenwasserstoff auf die Extraktionssäule aufgibt, ihn vorher aber mindestens auf eine Temperatur erhitzt, die der Glasübergangstemperatur des Polymerisates entspricht. Eine solche Behandlung kann vorteilhaft in einem Soxhletapparat vorgenommen werden. In anderen Fällen kann es auch von Vorteil sein, das Polymere in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt mit der Glasübergangstemperatur des Polymeren übereinstimmt, zu erhitzen und das physiologisch bedenkliche Lösungsmittel über eine Kolonne, gegebenenfalls als azeotrop mit dem Extraktionsmittel aus der Mischung auszuschleusen und dann das Polymerisat aus der Suspension auf übliche Art abzutrennen und zu trocknen.

Die Art und Dauer der Behandlung der Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisate mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Sofern hohe Gehalte an physiologisch bedenklichem Lösungsmittel zu entfernen sind, wird das physiologisch bedenkliche Lösungsmittel zweckmäßigerweise aus dem System entfernt, z.B. durch Destillation. Die Dauer der Behandlung der Polymerisate beträgt beispielsweise wenige Minuten bis zu einigen Stunden. Meistens gelingt es, die physiologisch bedenklichen Lösungsmittel innerhalb von 1 bis 3 Stunden aus den Carboxyl- und Säureanhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten zu entfernen.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 32, 58-64 und 71-74 (1932) durchgeführt. Die Restlösungsmittelgehalte der Polymerisate wurden gaschromatografisch bestimmt. Die Glasübergangstemperaturen wur-

25.01.83

3302495

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z. 0050/36351

- 12 -

den nach der DSC-Methode ermittelt, vgl. B. Vollmert,  
Grundriß der Makromolekularen Chemie, Bd. IV 146-153  
(1979) Verlag E. Vollmert, Karlsruhe.

## 5 Beispiel 1

- a) In einem beheizbaren Kessel, der mit einem Rührer und einer Vorrichtung versehen ist, die ein Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre gestattet, wurden 80 Teile n-Octan vorgelegt. Unter Rühren gab man dann 20 Teile einer in Benzol polymerisierten, geringfügig mit Divinyldioxan vernetzten Polyacrylsäure zu, die einen Restgehalt an Benzol von 1,8 % enthielt. Die untere Grenze des Erweichungsbereiches des Polymerisates betrug 115°C, die Glasübergangstemperatur 125°C. Die Suspension wurde dann 3 Stunden bei einer Temperatur von 24°C gerührt. Danach wurde das n-Octan durch Eindampfen in einem Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei einer Badtemperatur von 70°C im Wasserstrahlpumpenvakuum 3 Stunden getrocknet. Das Polymerisat enthielt danach noch 1,6 % Benzol.
- b) Das Beispiel 1a) wurde wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Temperatur bei der Behandlung des Polymerisates auf 85°C erhöht wurde. Nach dieser Behandlung enthielt das Polymerisat noch 1,8 % Benzol.
- c) Beispiel 1a) wurde wiederholt, jedoch steigerte man die Behandlungstemperatur auf 115°C. Man erhielt ein Polymerisat, das 0,4 % Benzol enthielt.

d) Das Beispiel 1a) wurde wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß man die Behandlungstemperatur auf 125°C steigerte. Der Benzolgehalt des behandelten Polymerisats betrug 0,08 %.

5

Die Beispiele c) und d) zeigen, daß der Benzolgehalt von geringfügig vernetzter Polyacrylsäure erst an der unteren Grenze des Erweichungspunktes bzw. bei der Glastemperatur des Polymerisates durch Behandeln mit n-Octan entscheidend erniedrigt werden kann.

10

### Beispiel 2

Beispiel 1a) wird wiederholt, jedoch setzt man eine geringfügig vernetzte Polyacrylsäure ein, die sich von der in Beispiel 1 beschriebenen nur durch den Benzolgehalt unterscheidet. Der Benzolgehalt betrug 3 %. Der Tabelle 1 ist jeweils die Dauer der Behandlung des Polymerisates bei einer Temperatur von 125°C und der Benzolgehalt angegeben, der nach der Behandlung im Polymerisat gefunden wurde.

15

20

### Tabelle 1

Beispiel 2	Zeit	Benzolgehalt im Trockenprodukt [%]
a	6 Minuten	0,3
b	20 Minuten	0,3
c	1 Stunde	0,16
d	1,5 Stunden	0,09
e	2 Stunden	0,07
f	3 Stunden	0,07

25

30

35

25.01.83

3302495

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36351

- 12 -

- 14 -

Beispiel 3

Die im Beispiel 1 beschriebene geringfügig vernetzte Polyacrylsäure wurde in 80 Teilen eines Gemisches aus 95 Teilen n-Octan und 5 Teilen eines Lösungsmittels für die geringfügig vernetzte Polyacrylsäure suspendiert und unter den in Tabelle 2 angegebenen Bedingungen behandelt. Nach der Behandlung wurde, wie in Beispiel 1a angegeben, das pulverförmige Festprodukt isoliert.

Tabelle 2

Beispiel 3	Extraktionsmittel	Bedingungen	Benzolgehalt im Trocken- produkt [%]
a (Vergl.)	95 Teile n-Octan 5 Teile Aceton	24 Std. bei Raumtemp.	1,9
b	wie a)	3 Std. bei 85°C	0,09
c (Vergl.)	95 Teile 5 Teile Isopropanol	24 Std. bei Raumtemp.	1,8
d	wie c)	3 Std. bei 85°C	0,08

Die Zugabe von Aceton bzw. Isopropanol zu n-Octan in den angegebenen Mengen bewirkte, daß die Glasübergangstemperatur der geringfügig vernetzten Polyacrylsäure von 129 auf 85°C gesenkt wurde.

Beispiel 4

30 Teile einer mit Pentaerythrittriallylether geringfügig vernetzten, in Trichlorethan hergestellten Polyacrylsäure, die einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 mm und einen Restgehalt von 1,4 % Trichlorethan hatte, wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur in 70 Teilen n-Octan suspendiert und jeweils 3 Stunden bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen erhitzt. Das Festprodukt wurde anschließend durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert und 3 Stunden bei einer Badtemperatur von 70°C und 15 mbar getrocknet. Die Glasübergangstemperatur des Polymerisates betrug 125°C, die untere Grenze des Erweichungsbereiches lag bei 115°C.

Tabelle 3

Beispiel 4	Temperatur [°C]	Restgehalt [%] an Trichlorethan	n-Octan
a (Vergl.)	24	1,4	0,1
b	115	0,4	0,2
c	125	0,06	0,2

Beispiel 5

20 Teile eines Copolymerisates aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen im Molverhältnis 1:1, hergestellt durch Fällungs-  
polymerisation in 1,2-Dichlorethan und einem Teilchendurch-  
messer von 0,1 mm und einem restlichen Gehalt an 1,2-Di-  
chlorethan von 2,4 % wurden in 80 Teilen Methylcyclohexan  
suspendiert und unter Druck auf eine Temperatur von 139°C  
1 Stunde lang erhitzt. Das Polymerisat wurde nach dem  
Abkühlen der Suspension abfiltriert und bei 60°C in einem  
Vakuumtrockenschrank bei 20 mbar getrocknet. Das teilchen-  
förmige Polymerisat enthielt nach der Behandlung mit  
Methylcyclohexan nur noch 0,05 % 1,2-Dichlorethan. Die  
Glastemperatur des Polymerisats betrug 139°C.

Behandelte man dagegen zum Vergleich 20 Teile des obenge-  
nannten Copolymerisates in 80 Teilen Methylcyclohexan  
24 Stunden lang bei Raumtemperatur und verdampfte an-  
schließend das Methylcyclohexan, so enthielt das Polymeri-  
sat noch 2,3 % 1,2-Dichlorethan.

Beispiel 6

a) 20 Teile eines Copolymerisates aus Maleinsäurean-  
hydrid und Isobuten im Molverhältnis 1:1, das zusätz-  
lich mit 0,8 % Pentaerythrittrialkylether vernetzt  
ist, einen restlichen Gehalt an Toluol von 4,2 % und  
einen Teilchendurchmesser von 0,05 mm hatte, wurde in  
80 Teilen eines Lösungsmittelgemisches aus 95 Teilen  
Cyclohexan und 5 Teilen Ethylacetat 3 Stunden lang  
auf 100°C erhitzt. Die Suspension wurde anschließend  
in einem Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft  
und das Pulver bei 70°C 3 Stunden getrocknet. Es  
enthielt danach 0,09 % Toluol. Durch die Mitverwen-

1        dung von Etnylacetat im Cyclohexan wurde die Glastem-  
2        peratur des Copolymerisates von 165° auf 100°C ernied-  
3        rigt.

- 5        b)    Zum Vergleich wurde das Beispiel 6a) mit der Ausnahme  
6        wiederholt, daß man das Polymerisat 24 Stunden lang  
7        bei Raumtemperatur behandelte. Nach dem üblichen  
8        Verdampfen des Lösungsmittels enthielt das Polymeri-  
9        sat noch 4,2 % Toluol.

10

#### Beispiel 7

- 15        20 Teile eines durch Fällungspolymerisation in Benzol her-  
16        gestellten feinteiligen Copolymerisates aus Maleinsäurean-  
17        hydrid und Vinylmethylether im Molverhältnis 1:1, das  
18        einen K-Wert von 60 und einem Restbenzolgehalt von 2,3 %  
19        hatte, wurden in 100 Teilen einer Mischung aus 50 Teilen  
20        Nonan und 50 Teilen Dekan bis zum Sieden der Mischung  
21        erhitzt. Innerhalb von 2 Stunden destillierte man 40 Teile  
22        des Lösungsmittelgemisches ab. Der Benzolgehalt des  
23        Destillates betrug 1,1 %. Die Suspension wurde nach Abküh-  
24        len in einem Rotationsverdampfer bei 80°C und 20 mbar  
25        eingedampft. Das so behandelte Polymerisat enthielt 0,03 %  
26        Benzol. Die Glásübergangstemperatur des Polymerisates  
27        betrug 160°C, der Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches  
28        lag bei 161°C.

30

35